

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

L3 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2003 THOMSON DERWENT on STN

AN 2000-317484 [27] WPIDS

DNC C2000-096002

TI Production of amorphous titanium peroxide solution for photocatalyst etc.
by reacting aqueous solution containing titanium and basic aqueous
solution, washing, cooling, reacting with peroxide, aging etc.

DC E32 J04

IN MATSUI, Y; OGATA, S

PA (TAOT-N) TAO INC

CYC 22

PI WO 2000018686 A1 20000406 (200027)* JA 29p <--

RW: AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

W: CA JP KR US

JP 2000572156 X 20011218 (200206)

ADT WO 2000018686 A1 WO 1999-JP5236 19990927; JP 2000572156 X WO 1999-JP5236
19990927, JP 2000-572156 19990927

FDT JP 2000572156 X Based on WO 2000018686

PRAI JP 1998-272782 19980928

AN 2000-317484 [27] WPIDS

AB WO 200018686 A UPAB: 20000606

NOVELTY - Production of amorphous titanium peroxide solution comprises reacting a titanium
aqueous solution and basic aqueous solution, washing the titanium hydroxide gel, cooling the
gel, reacting the gel with a peroxide compound under cooling; aging the amorphous titanium
peroxide solution and concentrating and purifying.

DETAILED DESCRIPTION - Production of amorphous titanium peroxide solution comprises:

(i) neutralizing process by reacting an aqueous solution containing
titanium and basic aqueous solution;

(ii) washing the obtained titanium hydroxide gel;

(iii) cooling the washed gel;

(iv) reacting the cooled gel with a peroxide compound under cooling;

(v) aging the amorphous titanium peroxide solution; and

(vi) concentrating and purifying.

The solids concentration of the titanium hydroxide gel after the
washing and before peroxidation is 0.1-1.2 weight%.

INDEPENDENT CLAIMS are also included for:

(A) the production of anatase titanium oxide gel by the amorphous titanium peroxide
solution after aging and before step (vi) above;

(B) an amorphous titanium peroxide solution production device having a neutralization
reaction means, a washing means, a concentration means, a cooling means, a
peroxidation means, an aging means and an ultrafiltration means; and

(C) an anatase titanium oxide sol production means which also includes a heating means.

USE - The amorphous titanium peroxide solution is used for protective films, photo-catalysts,
ultraviolet light blocking films, and colored coatings etc., and the anatase titanium oxide sol
has excellent photo-catalytic properties.

ADVANTAGE - The titanium peroxide solution and anatase titanium oxide sol are homogeneous
and have excellent quality. There is no danger due to heat generation. Yield is not reduced.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - Figure 1 show the apparatus for the production of the
materials.

Raw Material Tanks 1-3

Dilution Tanks 4,5

Neutralization Reaction Tank 6

Wash Tank 7

Heat Exchanger 8

Peroxidation Reaction Tank 9

Aging Tank 10

Ultrafiltration Tank 11

Retention Tank 12

Heat Exchanger 13

Heat Processing Tank 14

Heat Exchanger 15

Ultrafiltration Device 16

Retention Tank 17

(19) 日本国特許庁 (JP) 再公表特許 (A1)

(11) 国際公開番号

W000/18686

発行日 平成13年12月18日 (2001.12.18)

(43) 国際公開日 平成12年4月6日 (2000.4.6)

(51) IntCl.
C01G 23/053

F1
C01G 23/053

識別記号
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全22頁)

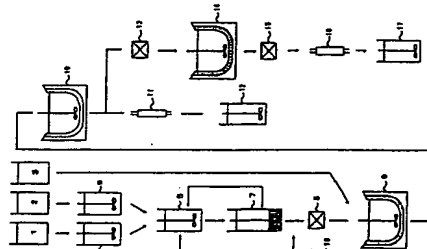
出願番号 特願2000-572156 (P2000-572156)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/05236
(22) 国際公開日 平成11年9月27日 (1999.9.27)
(31) 優先権主張番号 特願平10-272782
(32) 優先日 平成10年9月28日 (1998.9.28)
(33) 優先権主張国 日本 (JP)
(31) 指定国 EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I T, LU, MC, NL, PT, SE), CA, JP, K R, US

(71) 出願人 株式会社タオ
東京都渋谷区喜ヶ谷1丁目52番1号 KNビル3階
(72) 発明者 緒方 四郎
東京都渋谷区喜ヶ谷1丁目52番1号 KNビル3階 株式会社タオ内
(72) 発明者 松井 敬光
佐賀県唐津郡唐町下野丙1315-5 タオ佐賀研究所内
(74) 代理人 弁護士 廣田 龍紀

(54) 【発明の名称】 アモルファス型過酸化チタン溶液及びアナターゼ型酸化チタンゾルの製造法

(57) 【要約】

チタンを含む水溶液と塩基性物質とを中和反応させ、生成した水酸化チタンゲルを洗浄後冷却したのち、過酸化チタンゲルを作用させ、生成したアモルファス型過酸化チタンゲルを濃縮・精製することからなるアモルファス型過酸化チタン溶液の製造法、上記生成後のアモルファス型過酸化チタン溶液を加熱してアナターゼ型過酸化チタンゾルに変換し、生成したアナターゼ型過酸化チタンゾルを濃縮・精製することからなるアナターゼ型過酸化チタンゾルの製造法において、上記水酸化チタンゲルの洗浄後に水酸化チタンゲルの固形分濃度を0.2重量%以上1.5重量%未満とすると、均質で優れた品質のアモルファス型過酸化チタン溶液やアナターゼ型過酸化チタンゾルの実生産レベルでの製造法を提供できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 チタンを含む水溶液と塩基性水溶液とを反応させる中和工程と、中和反応により生成した水酸化チタンゲルを洗浄する洗浄工程と、洗浄後の水酸化チタンゲルを冷却する工程と、冷却後の水酸化チタンゲルに過酸化チタンを冷却下で作用させるペルオキシ化工程と、ペルオキシ化により生成したアモルファス型過酸化チタン溶液を養生する養生工程と、養生後のアモルファス型過酸化チタン溶液の濃縮・精製工程とからなる、アモルファス型過酸化チタン溶液を製造する方法において、洗浄工程後でペルオキシ化工程前に水酸化チタンゲルの固形分濃度を0.1重量%以上1.2重量%未満とすることを特徴とするアモルファス型過酸化チタン溶液の製造法。

【請求項2】 濃縮・精製工程が、限外濾過処理により行われることを特徴とする請求項1記載のアモルファス型過酸化チタン溶液の製造法。

【請求項3】 チタンを含む水溶液と塩基性水溶液とを反応させる中和工程と、中和反応により生成した水酸化チタンゲルを洗浄する洗浄工程と、洗浄後の水酸化チタンゲルを冷却する工程と、冷却後の水酸化チタンゲルに過酸化チタンを冷却下で作用させるペルオキシ化工程と、ペルオキシ化により生成したアモルファス型過酸化チタン溶液を養生する養生工程と、養生後のアモルファス型過酸化チタン溶液をアナターゼ型過酸化チタンゾルに変換する加熱工程と、加熱工程により生成したアナターゼ型過酸化チタンゾルの濃縮・精製工程とからなる、アナターゼ型過酸化チタンゾルを製造する方法において、洗浄工程後でペルオキシ化工程前に水酸化チタンゲルの固形分濃度を0.1重量%以上1.2重量%未満とすることを特徴とするアナターゼ型過酸化チタンゾルの製造法。

【請求項4】 濃縮・精製工程が、限外濾過処理により行われることを特徴とする請求項3記載のアナターゼ型過酸化チタンゾルの製造法。

【請求項5】 チタンを含む水溶液と塩基性水溶液とを反応させる中和反応工程と、中和反応により生成した水酸化チタンゲルを洗浄する洗浄工程と、洗浄後の水酸化チタンゲルの固形分濃度を調整する濃度調整工程と、固形分濃度が調整された水酸化チタンゲルを冷却する手段と、冷却された水酸化チタンゲルに過酸化チタンを作用させるペルオキシ化手段と、ペルオキシ化反応により生成したアモルファ

(3)

アス型過酸化チタン溶液を養生手段と、限外濾過手段とを備えたアモルフアス型過酸化チタン溶液の製造装置。

【請求項6】冷却する手段が熱交換機（冷却）であり、ペルオキシソニ化手段が冷却装置を備えた反応槽であることを特徴とする請求項5記載のアモルフアス型過酸化チタン溶液の製造装置。

【請求項7】中和反応手段及びペルオキシソニ化手段として、クローズドシステムを採用することを特徴とする請求項5又は6記載のアモルフアス型過酸化チタン溶液の製造装置。

【請求項8】チタンを含む水溶液と塩基性水溶液とを反応させる中和反応手段と、中和反応により生成した水酸化チタンゲルを洗浄するに洗浄手段と、洗浄後の水酸化チタンゲルの固形分濃度を調整する濃度調整手段と、固形分濃度が調整された水酸化チタンゲルを冷却する手段と、冷却された水酸化チタンゲルに過酸化物を作用させるペルオキシソニ化手段と、ペルオキシソニ化反応により生成したアモルフアス型過酸化チタン溶液を養生手段と、養生後のアモルフアス型過酸化チタン溶液をアナターゼ型過酸化チタンゾルに変換する加熱手段と、限外濾過手段とを備えたアナターゼ型過酸化チタンゾルの製造装置。

【請求項9】冷却する手段が熱交換機（冷却）であり、ペルオキシソニ化手段が冷却装置を備えた反応槽であることを特徴とする請求項8記載のアナターゼ型過酸化チタンゾルの製造装置。

【請求項10】中和反応手段及びペルオキシソニ化手段として、クローズドシステムを採用することを特徴とする請求項8又は9記載のアナターゼ型過酸化チタンゾルの製造装置。

(4)

【発明の詳細な説明】

技術分野

この発明は、密着性に優れ、成膜性が高く、均一でフラットな薄膜を作成することができ、かつ、乾燥被膜は水に溶けないという性質を有し、各種材料の保護被膜、光触媒、紫外線カット被膜、着色コーティングなどとして有用であることが知られているアモルフアス型過酸化チタン溶液の新規製造法、特に工業レベルでの製造法や製造装置に関する。またこの発明は、アモルフアス型過酸化チタン溶液から調製される光触媒能に優れたアナターゼ型過酸化チタンゾルの新規製造法、特に工業レベルでの製造法や製造装置に関する。

背景技術

最近、光触媒を用いて、日常生活環境で生じる有害物質、悪臭成分、油分などを分解・浄化したり、殺菌したりする試みがあり、光触媒の適用範囲が急速に拡大している。これに伴い、光触媒粒子をあらゆる基体上に、その光触媒機能を損なわせることなく、強固に、かつ、長期間にわたって担持させる方法が求められている。特に、光触媒能に優れたアナターゼ型過酸化チタンゾルを光触媒として使用する場合、基体へのバインダー機能が弱いことから、その付着性の改良が特に求められていた。

しかしながら、前記の従来技術の方法では、接着強度が十分ではなく、長期間にわたって担持することができず、逆になく、接着強度を高め長期間担持できるものを作ろうとすると、逆に光触媒機能が低下するという問題があった。有機高分子樹脂からなる基体を用いる場合には、アナターゼ型に比べてその光触媒機能が弱いといわれているルチル型の酸化チタンであっても、光触媒反応が進行し、有機高分子樹脂自体の光化学反応と相俟って、長期間の使用により劣化分解するという問題があった。また、基体として有機高分子系樹脂を使用する場合には、シリカゾル等であらかじめコーティングすることが考えられていたが、シリカゾルの凝集・乾燥の過程で割れや空孔が発生し、バインダーとしての性能上機能上問題があった。

そして、光触媒粒子をあらゆる基体上に、その光触媒機能を損なわせることなく、強固に、かつ、長期間にわたって担持させる方法について探索した結果、特

開平 9-262481 号公報に記載されているように、光触媒能を有しないアモルファス型過酸化チタン溶液をバインダーとして使用すると、光触媒粒子をあらゆる基体上に、その光触媒機能を損なわせることなく、強固に、かつ、長期間にわたって担持させることができることが本発明者らによって見出された。

そして上記アモルファス型過酸化チタン溶液やアモルファス型過酸化チタン溶液から作られる光触媒能を有するアナターゼ型酸化チタンゾルについては、特開平 9-71418 号公報にその製造法が開示されている。すなわち、同公報には、本発明にかかるアモルファス型過酸化チタン溶液の製法として、原料として四塩化チタン 60% 溶液 5cc を蒸留水で 500cc とした溶液にアンモニア水 (1:9) を滴下し、水酸化チタンを沈殿させ、蒸留水で洗浄後、過酸化水素水 30% 溶液を 10cc 加えかき混ぜ、チタンを含む黄色粘性溶液 (アモルファス型過酸化チタン溶液) 70cc を作製することが記載されている。また同公報には、このアモルファス型過酸化チタン溶液を 80℃ 以上で加熱すると本発明にかか

るアナターゼ型酸化チタンゾルが得られることが記載されている。

また、本発明者らによる上記特開平 9-262481 号公報にも、本発明にかかるアモルファス型過酸化チタン溶液の製法として、四塩化チタンのようなチタン塩水溶液に、アンモニア水ないし水酸化ナトリウムのような水酸化アルカリを加え、生じる淡青味白色、無定形の水酸化チタンを洗浄・分離後、過酸化水素水で処理し、pH 6.0~7.0、粒子径 8~20nm の黄色透明の液体であるアモルファス型過酸化チタン溶液が得られることが記載されている。そして同公報には、アモルファス型過酸化チタン溶液を 100℃ 以上の温度で加熱することによりアナターゼ型酸化チタンゾルが製造できることも記載されている。

発明の開示

しかしながら、上記公報に記載されたアモルファス型過酸化チタン溶液やアナターゼ型酸化チタンゾルの製造条件は、実験室レベルでのものであり、工場規模のものではなく、小規模生産においては適用できるが、大規模に生産しようとする、工程上の反応発熱により、アナターゼ型過酸化チタンゾルの結晶粒子が大きくなり、不純物が析出してくるなどの問題点があることがわかった。本発明の課題は、これら問題を解決した、アモルファス型過酸化チタン溶液やアナ

ターゼ型酸化チタンゾルの実生産レベルでの製造方法を提供することにある。

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究し、四塩化チタン溶液とアンモニア水との中和反応の生成物である水酸化チタンゲルの固形分濃度を低くして、以後の過酸化水素水によるペルオキシ化反応を行うことにより上記課題が解決しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、チタンを含む水溶液と塩基性水溶液とを反応させる中和工程と、中和反応により生成した水酸化チタンゲルを洗浄する洗浄工程と、洗浄後の水酸化チタンゲルを冷却する工程と、冷却後の水酸化チタンゲルに過酸化物を冷却下で作用させるペルオキシ化工程と、ペルオキシ化により生成したアモルファス型過酸化チタン溶液を養生工程と、養生後のアモルファス型過酸化チタン溶液の例えば限外濾過処理による濃縮・精製工程とからなる、アモルファス型過酸化チタン溶液を製造する方法において、洗浄工程後でペルオキシ化工程前に水酸化チタンゲルの固形分濃度を 0.1 重量%以上 1.2 重量%未満とすることを特徴とするアモルファス型過酸化チタン溶液の製造法や、チタンを含む水溶液と塩基性水溶液とを反応させる中和工程と、中和反応により生成した水酸化チタンゲルを洗浄する洗浄工程と、洗浄後の水酸化チタンゲルを冷却する工程と、冷却後の水酸化チタンゲルに過酸化物を冷却下で作用させるペルオキシ化工程と、ペルオキシ化により生成したアモルファス型過酸化チタン溶液を養生する養生工程と、養生後のアモルファス型過酸化チタン溶液をアナターゼ型酸化チタンゾルに変換する加熱工程と、加熱工程により生成したアナターゼ型酸化チタンゾルの例えば限外濾過処理による濃縮・精製工程とからなる、アナターゼ型酸化チタンゾルを製造する方法において、洗浄工程後でペルオキシ化工程前に水酸化チタンゲルの固形分濃度を 0.1 重量%以上 1.2 重量%未満とすることを特徴とするアナターゼ型酸化チタンゾルの製造法に関する。

また本発明は、チタンを含む水溶液と塩基性水溶液とを反応させる中和反応手段と、中和反応により生成した水酸化チタンゲルを洗浄する洗浄手段と、洗浄後の水酸化チタンゲルの固形分濃度を調整する濃度調整手段と、例えば熱交換機(冷却)からなる固形分濃度が調整された水酸化チタンゲルを冷却する手段と、冷却された水酸化チタンゲルに過酸化物を作用させる例えば冷却装置を備えた反

応槽からなるペルオキシ酸化手段と、ペルオキシ酸化反応により生成したアモルファス型過酸化チタン溶液を養生する養生手段と、限外濾過手段とを備えたアモルファス型過酸化チタン溶液の製造装置、特に中和反応手段及びペルオキシ酸化手段として、クローズドシステムを採用することを特徴とするアモルファス型過酸化チタン溶液の製造装置や、チタンを含む水溶液と塩基性物質とを反応させる中和反応手段と、中和反応により生成した水酸化チタンゲルを洗浄するに洗浄手段と、洗浄後の水酸化チタンゲルの固形分濃度を調整する濃度調整手段と、例えば熱交換機（冷却）からなる固形分濃度が調整された水酸化チタンゲルを冷却する手段と、冷却された水酸化チタンゲルに過酸化物を作用させる例えば冷却装置を備えた反応槽からなるペルオキシ酸化手段と、ペルオキシ酸化反応により生成したアモルファス型過酸化チタン溶液を養生する養生手段と、養生後のアモルファス型過酸化チタン溶液をアナターゼ型酸化チタンゾルに変換する加熱手段と、限外濾過手段とを備えたアナターゼ型酸化チタンゾルの製造装置、特に中和反応手段及びペルオキシ酸化手段として、クローズドシステムを採用することを特徴とするアナターゼ型酸化チタンゾルの製造装置に関する。

(原材料)

本発明にかかるアモルファス型過酸化チタン溶液の製造に用いられる原料としては、チタン塩水溶液、水酸化アルカリ、過酸化水素水、及び希釈用・洗浄用等としての純水、好ましくは蒸留水を挙げることができる。チタン塩としては塩化物である四塩化チタンが好ましい。また、水酸化アルカリとしてはアンモニア水や水酸化ナトリウムを例示することができるが、アンモニア水を用いることが好ましい。水酸化ナトリウム水溶液を使用した場合、これで製造したアモルファス型過酸化チタン溶液及びアナターゼ型酸化チタンゾル中にNaイオンが残りがやすく、これらを造膜したとき光触媒機能を阻害するチタン酸ソーダという不純物質ができる。

(希釈工程)

四塩化チタンTicl₄の高濃度溶液は、20～200倍に蒸留体で希釈して使用する。200倍希釈より低濃度で用いると、中和反応を行う反応容器の容積が大きくなりコストアップとなるという問題があり、1.5重量%より高濃度で

用いるとアンモニア水で中和するときの反応熱により液の温度が上昇し、水に不溶のメタチタン酸が析出する可能性がある。また、希釈する際にも発熱するので発熱を抑えて希釈することが望ましい。

(中和反応)

次いで所定濃度に調整された四塩化チタン溶液とアンモニア水との中和反応により水酸化チタンを生成・沈殿させる。沈殿した水酸化チタンは、水酸基同士の重合や水素結合によりゲル状態となっている。中和反応は、pHが6.0～7.5、好ましくはpH6.8～7.0になるように行うことが望ましい。pHが6.0未満であるとアモルファス型過酸化チタン溶液がゼリー状になりやすいという問題が生じるが、アモルファス型過酸化チタン粘稠体の製造にはこの方法を使用する。また、pHが7.5を越えると純水洗浄時に洗浄を繰り返さないと早くアルカリ性側になり、析出した水酸化チタンが再溶解して収率が下がるという問題が生じる。さらに、この中和反応は、1～5℃の低温で反応させると重合度が低くなり成膜時の膜密度が上がる。中和反応に際しては、四塩化チタン溶液にアンモニア水を攪拌しながら少量ずつ添加することが好ましい。

(洗浄)

生成・沈殿した水酸化チタンゲルから、未反応の原料やCl⁻イオンやNH₄⁺イオン生成物である塩化アンモニウムを取り除くために、蒸留水を用いて反応物を洗浄する。まず、中和反応後しばらく放置してから上澄液をデカンテーションにより捨てる。次いで、残った水酸化チタンゲル（導電率：約40,000μS/cm）の約4～10倍量の蒸留水を加え充分に攪拌してから放置し、上澄み液をデカンテーションにより捨てる。この洗浄操作を、導電率が8μS/cm以下となるまで繰り返す。また、この水酸化チタンの洗浄操作において、デカンテーションに代えて遠心分離処理を利用することもできる。そして、かかる洗浄操作においては、洗浄後の排水中に含まれる水酸化チタンを回収することが望ましい。この水酸化チタンを回収する方法としては、洗浄の最初から遠心分離機又はデカンター装置を使用して水酸化チタンゲルを分離し、洗浄排液をリスラリ一槽に集めて洗浄液に混じって流出する水酸化チタンを固液分離により回収する方法を例示することができる。

(9)

(固形分濃度調整)

洗浄の終わった水酸化チタンは、脱水により固形分濃度は0.1重量%以上1.2重量%未満、好ましくは0.3～1.0重量%、特に好ましくは0.4重量%に調整される。この濃度調整工程は、目的生産物であるアモルファス型過酸化チタン溶液やアナターゼ型酸化チタンゾルの粒子の大きさなどの物性に直接影響することから非常に重要である。固形分濃度が1.2重量%以上であると、次工程であるペルオキシ化反応において反応熱で溶液の温度が上昇し、アモルファス型過酸化チタン溶液の粘度が高くなる。このように、固形分濃度は1.2重量%未満、特に1.0重量%以下であればアナターゼ型酸化チタンゾルの粒子径等の物性の点から特に問題はないが、反応効率等の経済的な面からその下限は0.1重量%以上、特に0.3重量%以上が好ましい。

(冷却)

固形分濃度調整の終わった水酸化チタンゲルは、熱交換機等により1～5℃に冷却される。例えば、0℃以下に冷却すると水酸化チタンゲルが凍り、メタチタン酸等の過酸化反応をしない物質になり、また、5℃以上になると溶液の温度が上昇するにわたってペルオキシ化における反応速度が速くなり、反応熱により液の温度が上昇してくる。そのためアモルファス型過酸化チタンの重合度が進み、溶液の粘度が高くなって、製造されたアモルファス型過酸化チタン溶液がコーティングしにくいものとなり、好ましくない。

(ペルオキシ化)

次に、固形分濃度0.1重量%以上1.2重量%未満、好ましくは0.3重量%以上1.0重量%以下、特に好ましくは0.4重量%に調整された水酸化チタンゲルに過酸化水素水を加えて、温度1～5℃に保ちながら1.2時間程度攪拌することによりペルオキシ化反応を行う。過酸化水素水の添加量は、前記中和反応後のpHや洗浄後のpHや水酸化チタンゲルの固形分濃度により決定されるが、例えば濃度3.5重量%の過酸化水素水を用いる場合、水酸化チタンゲルを完全に反応させるため、原料である四塩化チタン溶液（原液換算）の約2倍以上の量、例えば1.25倍量を数回に分けて添加することが望ましい。そして、ペルオキシ化反応が終了するとアモルファス型過酸化チタン溶液が生成する。

(10)

(養生)

ペルオキシ化反応が終了したアモルファス型過酸化チタン溶液は次いで養生工程に付される。養生工程は、ペルオキシ化反応により生成したアモルファス型過酸化チタン溶液を室温に保ちながら数日間攪拌することにより行われる。養生はアモルファス型過酸化チタン溶液のpHが6.0以上になった時点で終了する。この養生工程はペルオキシ化反応を完全に終了させる目的と、反応時に過剰に添加している過酸化水素水を自然に分解させてアモルファス型過酸化チタン溶液を中性にするためにも望ましい。

(アモルファス型過酸化チタン溶液の濃縮精製)

次に、養生工程を経たアモルファス型過酸化チタン溶液は、限外濾過処理により雜イオンが除去されるとともに、濃縮される。限外濾過器で処理すると溶液の温度が上昇するので冷却しながら濃縮処理するのが好ましい。かかる限外濾過処理により、固形分濃度1.6～1.7重量%のアモルファス型過酸化チタン溶液が得られる。

(アナターゼ型酸化チタンゾルの生成)

一方、アナターゼ型酸化チタンゾルは、まず上記養生工程後の固形分濃度0.1重量%以上1.2重量%未満、好ましくは0.3重量%以上1.0重量%以下、特に好ましくは0.4重量%に調整されたアモルファス型過酸化チタン溶液を加熱温度100～200℃で、1～20時間加熱処理、好ましくは溶液温度90℃以上100℃以下で5時間程度加熱処理を行うことにより調製される。また、アモルファス型過酸化チタン溶液の濃縮生成された固形分濃度1.6～1.7重量%以上のものを加熱処理すると、アナターゼ型酸化チタンゾルの結晶粒子径が大きくなり易く、光触媒機能が低下する可能性がある。このようにより低濃度で加熱処理をすることにより、アナターゼ型酸化チタンゾルの結晶粒子径がより小さくなり、光触媒機能もアップする。また、100℃で8時間加熱すると、淡黄色や暗濁蛍光を帯びたものが得られ、100℃16時間加熱すると極淡黄色のものが得られるが、これらは上記100℃5時間加熱したものに比べて乾燥密度が多~~く~~低下する。そして、このアナターゼ型酸化チタンゾルはアモルファス型過酸化チタン溶液に比べて粘性が低下しているのでディピングコート等粘度が低

いコート液の場合には2.4重量%まで濃度を上げて使用する。

また、中和反応時、調整したpHが酸性側にあるときには、加熱処理時間を短縮しないと結晶化が早く進行し、例えば110℃で4～5時間加熱処理を行えばよい。他方、中和反応時、調整したpHがアルカリ性側にあるときには、結晶化が遅く、例えば120℃で6時間程度加熱処理を行うなど、加熱温度を高くすることが望ましい。

(アナターゼ型酸化チタンゾルの濃縮精製)

次いで、上記加熱処理により生成したアナターゼ型酸化チタンゾルは、限外濾過処理が施され、雜イオンが除去されると共に、濃縮される。かかる限外濾過処理により、固形分濃度2.3～2.4重量%、pH7.5～9.0のアナターゼ型酸化チタンゾルが得られる。

(製造装置)

これらアモルファス型過酸化チタン溶液及びアナターゼ型酸化チタンゾルの製造装置としては図1及び図2記載のものを例示することができる。

図1に示される開放型の製造装置は、四塩化チタン等のチタン塩溶液、水酸化アンモニウム等の水酸化アルカリ、過酸化水素水等の過酸化物のそれぞれ原料タンク1～3と、チタン塩溶液と水酸化アルカリの希釈槽4、5と、チタン塩溶液と水酸化アルカリの中和反応槽6からなる中和反応手段と、中和反応生成物のデカンテーションによる洗浄槽7からなる洗浄手段と、熱交換機(冷却)8からなる冷却手段と、冷却機構を有するペルオキシ化反応槽9からなるペルオキシ化手段と、ペルオキシ化反応生成物であるアモルファス型過酸化チタン溶液の養生槽10からなる養生手段と、養生後のアモルファス型過酸化チタン溶液中の雜イオンを除去して濃縮する限外濾過装置11からなる限外濾過手段と、最終製品である過酸化チタンの貯留槽12と、熱交換機(加熱)13と、養生後のアモルファス型過酸化チタン溶液をアナターゼ型酸化チタンゾルにするための加熱処理槽14からなる加熱手段と、加熱処理により生成したアナターゼ型酸化チタンゾルの結晶化を止める熱交換機(冷却)15からなる冷却手段と、加熱処理により生成したアナターゼ型酸化チタンゾル中の雜イオンを除去して濃縮する限外濾過装置16からなる限外濾過手段と、最終製品である酸化チタンの貯留槽17とから

構成されている。また、上記洗浄槽7に代えて遠心分離機又は限外濾過器18を用いることもできる。

また、図2に示される閉鎖型のアモルファス型過酸化チタン溶液及びアナターゼ型酸化チタンゾルの製造装置は、管状の混合ミキサー、例えばスタティックミキサー(ノリタケCo.製)を、原料液の混合槽や、洗浄槽や、中和反応槽、ペルオキシ化反応槽の代わりに使用するクローズドシステムを採用する点に特徴を有するものであり、以下、この装置を用いたアモルファス型過酸化チタン溶液及びアナターゼ型酸化チタンゾルの製造例を示す。

チタン塩水溶液の原料タンク21からのチタン塩水溶液と、蒸留水製造装置22を備えた希釈用蒸留水貯留タンク23からの蒸留水とを、混合ミキサー24によって混合希釈する。希釈物の濃度は、各タンクの下流に設けられた流量コントロール弁25により調整する。同様に、水酸化アルカリの原料タンク26からの水酸化アルカリと、希釈用蒸留水貯留タンク23からの蒸留水とを、混合ミキサー27によって混合希釈する。希釈物の濃度も同様に、各タンクの下流に設けられた流量コントロール弁25により調整する。

次に、希釈されたチタン塩水溶液と希釈された水酸化アルカリとを、流量コントロール装置28により所望の割合で混合し、その下流に設けられた混合ミキサー29により中和反応を行った後、pH測定器30によりpHを測定し、その測定値を流量コントロール装置28にフィードバックする。

中和反応生成物である水酸化チタンは、次いで、その上部に洗浄水導入管及びその中程に排水管が配設され、液面水位計と電磁弁を備えたシックナ31内に導入され、デカンテーション洗浄が行われる。デカンテーション洗浄は、洗浄用蒸留水貯留タンク33から洗浄水導入管を介しての洗浄水の導入と排水管からの洗浄水の排出により、シックナ31の下流に設けられた混合ミキサー32により攪拌された後、導電測定器34による測定値が特定値となるまで自動的に繰り返行われる。また、上記洗浄排水はリスラリー槽35に集められ、固液分離により得られる水酸化チタンを洗浄後の水酸化チタンと合わせるように構成されている。このようにして得られる洗浄後の水酸化チタンは、その下流に設けられた固形分濃度(又は比重)測定器36により固形分濃度が測定され、測定値に応じて

蒸留水が添加され所望の固形分濃度となるようになっている。

過酸化水素水等の過酸化物の貯留槽 37 からの過酸化物と、上記所望の固形分濃度となった水酸化チタンとは、混合に先立ち冷却機構付混合ミキサー 38 により混合しペルオキシ化反応を行う。ペルオキシ化反応物は、反応熟成槽 39 で攪拌熟成される。そしてかかるペルオキシ化反応は $1 \sim 5^{\circ}\text{C}$ で行うのが望ましい。熟成が終わったペルオキシ化反応物であるアモルファス型過酸化チタン溶液は、次いで養生槽 40 中で室温中数日間養生に付される。養生は低温でも実施することができ、時間がかかるので、室温で実施するのが好ましい。

養生後のアモルファス型過酸化チタン溶液は、限外濾過器 41 と冷却機構付混合ミキサー 38 とを備えた限外濾過装置 42 により精製濃縮される。限外濾過装置 42 による精製濃縮は数十回／分で被処理物を循環し、循環過程において限外濾過器 41 から排水を除去すると同時に、その分蒸留水を補添して実施する。限外濾過処理を終えたアモルファス型過酸化チタン溶液は濾過器 43 で濾過され、夾雑物を除いた後、例えば 1.7 重量%のアモルファス型過酸化チタン溶液として製品貯留タンク 44 内で 15°C 以下で貯留される。

他方、養生後のアモルファス型過酸化チタン溶液は、加熱機構付混合ミキサー 45 を経て、加熱装置付容器 46 中で加熱されアナターゼ型過酸化チタンゾルに変換される。このアナターゼ型過酸化チタンゾルへの変換を 100°C 以上で行う場合等、必要に応じて加熱装置付容器としてオートクレーブを用いることもできる。このアナターゼ型過酸化チタンゾルは、次いで上記アモルファス型過酸化チタン溶液と同様に限外濾過装置 47 により限外濾過処理に付される。限外濾過処理を終えたアナターゼ型過酸化チタンゾルは、例えば 2.4 重量%のアナターゼ型過酸化チタンゾルとして製品貯留タンク 48 内で 15°C 以下で貯留される。

発明を実施するための最良の形態

以下に、実施例を掲げてこの発明を更に具体的に説明するが、この発明の技術的範囲はこれらの例示に限定されるものではない。

実施例 1 [開放型の製造装置]

(アモルファス型過酸化チタン溶液の製造)

原料タンク 1 中の四塩化チタン TiCl_4 の 50% 溶液 (住友シチックス株式

会社製) を蒸留水で 70 倍に希釈槽 4 中で希釈した溶液に、原料タンク 2 中の水酸化アンモニウム NH_4OH の 25% 溶液 (高杉製薬株式会社製) を蒸留水で 10 倍に希釈槽 5 中で希釈した溶液を、中和反応槽 6 中に容量比 $7:1$ で混合し、中和反応を行った。中和反応に際しては、希四塩化チタン溶液 1200L に希水酸化アンモニウム溶液 170L を攪拌しながら少量ずつ添加していき、中和反応後 pH が $6.8 \sim 7.1$ に調整した。中和反応後脱水・濃縮槽 7 にしばらく放置し、その上澄液を捨て、残った水酸化チタン $\text{Ti}(\text{OH})_4$ のゲル量の約 4 倍の蒸留水を加え十分に攪拌し放置し、上澄液を捨てた。未反応の原料や塩化アンモニウムを取り除くために、このような操作を 7 回繰り返して、上澄液の導電率が $8 \mu\text{S}/\text{cm}$ になったところで、上澄液を捨てて水酸化チタンゲルのみを残した。この洗浄に使用した蒸留水は 16760L であった。

脱水等により固形分濃度を 1.0 重量%に調整した、洗浄後の青味白色の水酸化チタンゲル 610L を 3°C に冷却したものに、 35% 過酸化水素水 (日本パーオキサイト株式会社製) 24L を 30 分毎 2 回に分けて添加し、約 5°C で一晩攪拌し熟成すると黄色透明のアモルファス型過酸化チタン溶液約 640L が得られた。このアモルファス型過酸化チタン溶液を室温で 4 日間養生槽 9 中で攪拌しながら養生し、固形分濃度 1.0 重量%のアモルファス型過酸化チタン溶液を調製した。

次いで、養生後のアモルファス型過酸化チタン溶液を、雑イオンの除去と濃縮するために、日本練水株式会社製限外濾過装置 10 を用いて、溶液の温度が上昇しないよう 20°C に冷却しながら、また蒸留水を加えて、限外濾過器からの排水の導電率が $2 \mu\text{S}/\text{cm}$ となるまで行なった。この限外濾過処理により、固形分濃度 1.7 重量%、 pH 6.5 の目的とするアモルファス型過酸化チタン溶液 250L が得られた。

(アモルファス型過酸化チタン溶液からのアナターゼ型過酸化チタンゾルの製造)

上記養生後の固形分濃度 1.0 重量%のアモルファス型過酸化チタン溶液を、加熱処理槽 12 中で温浴により 100°C で 6 時間加熱し、加熱後のアナターゼ型過酸化チタンゾルが得られた。上記加熱処理により生成したアナターゼ型過酸化チタンゾルは、限外濾過装置 13 により導電率が $2 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下となるまで限外濾

(15)

過処理が施され、雑イオンが除去されるとともに濃縮され、固形分濃度 2.3 ~ 2.4 重量%、pH 7.8、粒度 8 ~ 20 nm の目的とするアナターゼ型酸化チタンゾルが得られた。

実施例 2 [閉鎖型の製造装置]

(アモルファス型過酸化チタン溶液の製造)

四塩化チタンの 50% 溶液 (住友チタックス株式会社製) が収容された 1.0 m³ の原料タンク 21 からの四塩化チタン水溶液と、3.2 m³/h の製造能力を有する蒸留水製造装置 22 を備えた 20 m³ 希釈用蒸留水貯留タンク 23 から蒸留水とを、混合ミキサー 24 によって混合希釈し、70 倍に希釈調整した。同様に、水酸化アンモニウム 25% 溶液 (高杉製薬株式会社製) が収納された

1.0 m³ の原料タンク 26 からの水酸化アンモニウム溶液と、希釈用蒸留水貯留タンク 24 からの蒸留水とを、混合ミキサー 27 によって混合希釈し、10 倍に希釈調整した。希釈はオーバール液量計の液量値により電磁弁をコントロールすることにより調整した。また、混合ミキサーとしてはスタティクミキサー (ノリタケ Co. 製) を使用した (以下同じ)。

次に、希釈されたチタン塩水溶液と希釈された水酸化アルカリとを、流量コントロール装置 28 により等量混合し、その下流に設けられた混合ミキサー 29 により中和反応を行った。その際、混合ミキサー 29 における流速は、ほぼ 180 kg/h であった。また、流量コントロール装置 28 による混合比率は、pH 測定器 30 の測定値により各流入量をコントロールし、pH 6.9 ± 0.2 になるようにした。

中和反応生成物である水酸化チタンゾルは、液面水位計と電磁弁を組み合わせて自動化されたシックナ 31 で、混合ミキサー 32 と洗浄用蒸留水貯留タンク 33 とを備えた洗浄機構により洗浄した。洗浄は、導電度測定器 34 による測定値が 8 μS/cm の値となるまで、シックナ 31 における水酸化チタンゾルにその 9 倍量の洗浄用蒸留水を添加して行った。また、シックナ 31 における洗浄排水はリスラリー槽 35 に集められ、固液分離により得られる水酸化チタンを洗浄後の水酸化チタンと合わせた。洗浄を終えた水酸化チタンゾルは、固形分濃度測定器 36 により蒸留水で、固形分濃度を 0.7 重量%に調整した。

(16)

3.5% 過酸化水素水 (日本パーオキサイト株式会社製) の貯留槽 37 からの過酸化水素水と、固形分濃度 0.9 重量%に調整した水酸化チタンとは、冷却機構付混合ミキサー 38 により混合し、ペルオキシ化反応を行った。ペルオキシ化反応物は、冷却装置を備えた反応熟成槽 39 で 3℃、18 時間攪拌熟成した。熟成が終わったペルオキシ化反応物であるアモルファス型過酸化チタン溶液は、次いで養生槽 40 中で室温で 96 時間程度養生に付した。

養生後のアモルファス型過酸化チタン溶液は、限外濾過器 41 を備えた限外濾過装置 42 により精製濃縮した。限外濾過装置 42 による精製濃縮は、0.83 m³/h の処理速度で循環し、循環過程において限外濾過器 41 から排水を除去すると同時に、その分蒸留水を補添し、限外濾過器 41 からの排水の導電率が 2 μS/cm となるまで行なった。限外濾過処理を終えたアモルファス型過酸化チタン溶液は濾過器 43 で濾過され、夾雑物を除いた後、固形分濃度 1.7 重量%、pH 6.2 のアモルファス型過酸化チタン溶液が得られた。このアモルファス型過酸化チタン溶液は製品貯留タンク 44 内で 15℃以下で貯留される。

(アモルファス型過酸化チタン溶液からのアナターゼ型酸化チタンゾルの製造)

他方、養生後のアモルファス型過酸化チタン溶液は、加熱機構付混合ミキサー 45 を経て加熱装置付容器 46 で 100℃5 時間加熱しアナターゼ型酸化チタンゾルに変換した後濾過し、この濾過後のアナターゼ型酸化チタンゾルは、次いで上記アモルファス型過酸化チタン溶液と同様に限外濾過装置 47 により限外濾過処理に付した。限外濾過処理を終えたアナターゼ型酸化チタンゾルは濾過され、夾雑物を除いた後、固形分濃度 2.4 重量%、pH 8.2、粒度 8 ~ 20 nm のアナターゼ型酸化チタンゾルとして製品貯留タンク 48 内で 15℃以下で貯留される。

産業上の利用可能性

本発明によると、アモルファス型過酸化チタン溶液やアナターゼ型酸化チタンゾルの結晶が大きなものとなったり、発熱による危険性がない、収率が低下することのない、アモルファス型過酸化チタン溶液やアナターゼ型酸化チタンゾルの実生産レベルで製造することができる。

【図面の簡単な説明】

(17)

第1図は開放型のアモルファス型過酸化チタン溶液やアナターゼ型酸化チタン

ゾルの製造装置の概略説明図である。

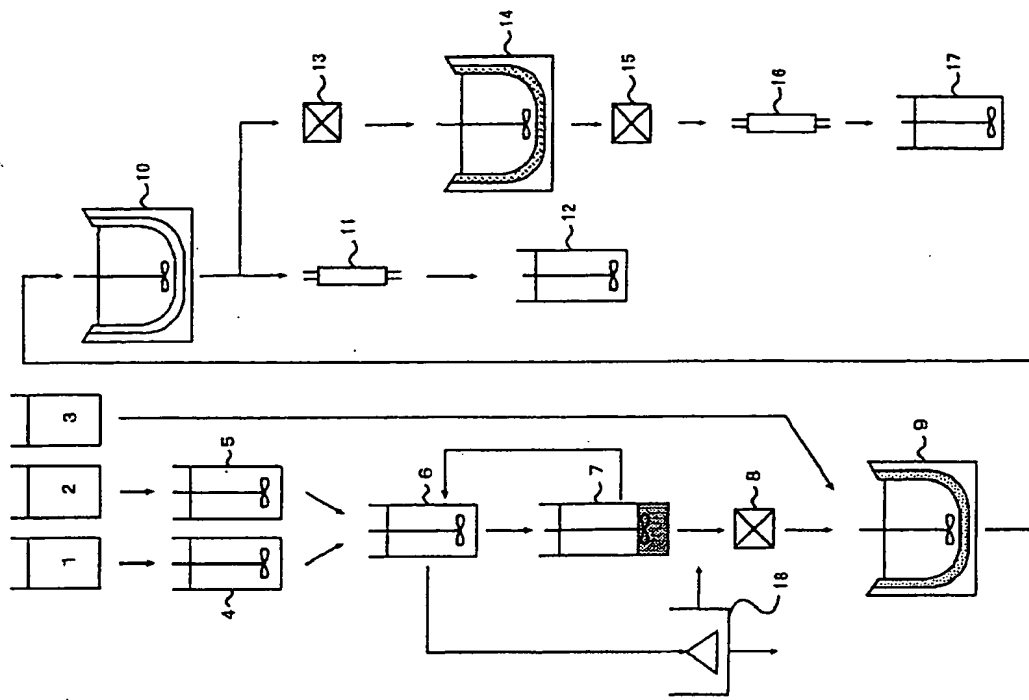
第2図は閉鎖型のアモルファス型過酸化チタン溶液やアナターゼ型酸化チタン

ゾルの製造装置の概略説明図である。

【図1】

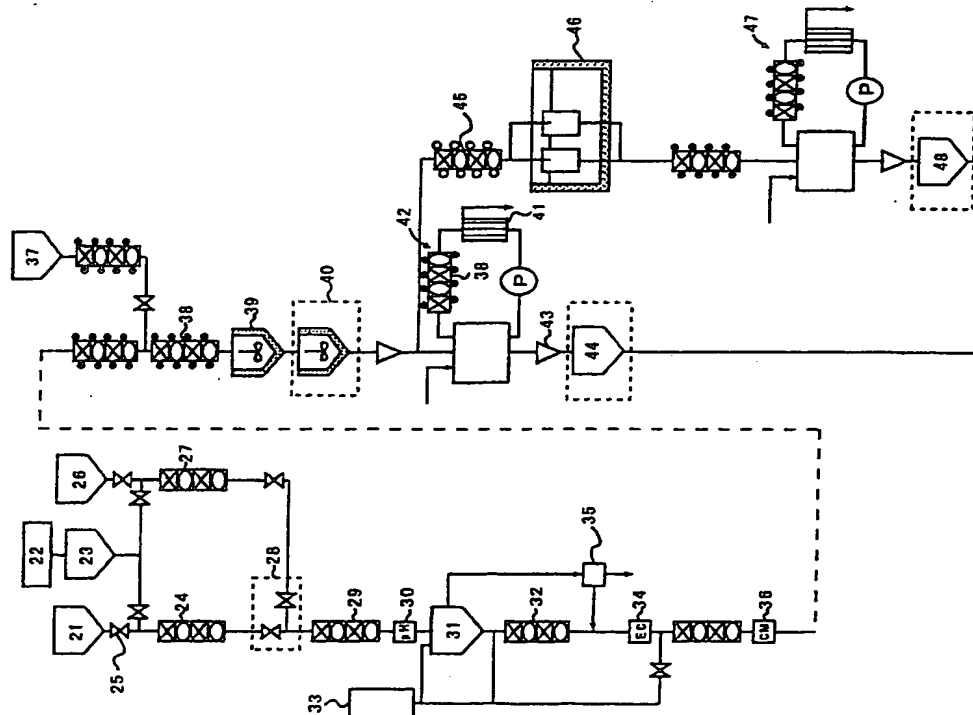
(18)

第1図



【图2】

第2圖



(19)

(20)

【國際調查報告】

国際調査報告		国際調査番号 PCT/JP99/05236	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. Class.			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. Class.			
最小有利化のための資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国実用新案公報 1971-1989年 日本国特許庁実用新案公報 1994-1999年 日本国特許庁実用新案公報 1996-1999年			
図解形式で使用する電子データベース (データベースの名前、調査に使用した範囲)			
C. 調査すると認められる文獻	引用文献のカテゴリ*	引用文献名、及び一部の題名や関連するものは、その関連する範囲を示す	関連する特許の範囲の番号
X		JP, 10-053437, A (株式会社タカト) 24. 2月, 1998 (24. 02. 98) 特許請求の範囲, [0013], -[0018], 参考例, 実施例など, 86/05589, A; EP, 864 112, A; AT, 34981, A	1-10
A		JP, 10-007518, A (佐賀県), 10. 3月, 1998 (10. 03. 98) 特許請求の範囲, [0011] - [0014], 実施例 (フアミリーなし)	1-10
A		JP, 9-071418, A (佐賀県), 18. 3月, 1997 (18. 03. 97) 特許請求の範囲, [0009] - [0010], 英語例 (フアミリーなし)	1-10
A		JP, 9-221324, A (日本ペーライジング株式会社), 26. 8月, 1997 (26. 08. 97) 特許請求の範囲, [0038], 英語例 (フアミリーなし)	1-10
D. C欄の記述にも文獻列挙をされている。 <input type="checkbox"/> パラグラフミラーに関する列挙を採用。			
* 引用文献のカテゴリ 「A」 外部にある文獻であり、一般技術水準を示す 「E」 特許出願前の出版または特許であるが、国際公開日付後に公表されたものである 「I」 本特許出願に直接関係する文獻又は他の文獻の発行元若しくは他の権利が確立を立するために引用する文獻 (通常を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展覧等に言及する文獻 「P」 国際公開日前で、かつ発露の主要な基礎となる出願の日の後に公表された文獻 「T」 国際公開日又は発露日後に公表された文獻であって、出願と矛盾するものではない。発明の既知事項として他の種類の文獻のために引用したもの 「X」 特許の範囲のある文獻であって、当該文獻のみで発明の既知事項は説明されないと考えられるもの 「Y」 特許請求の範囲を有しない文獻であって、当該文獻と他の出願との間に、当該文獻によって開明である組合せをもって進歩性がないと考えられるもの 「Z」 同一パラグラフファミリー文獻			
国際調査を完了した日 14. 12. 99		国際調査報告の発行日 21. 12. 99	
国際調査機関の名称および氏名 日本特許庁 (JISA / JPI) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区千代田三丁目4番3号		特許庁審査官 (署名のある職員) 工頭 文二 電話番号 03-3581-110 内線 3410	

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1998年7月)

(22)

(注) この公表は、国際事務局 (W I P O) により国際公開された公報を基に作成したものである。
なおこの公表に係る日本語特許出版 (日本語実用新案登録出版) の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項 (実用新案法第48条の13第2項) により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。

(21)

国際特許報告		国際出版番号 PCT/JP99/05236	
C. (特許) 引用文の カテゴリ*	照会すると認められる文書	照会すると認められる文書	照会する 請求の範囲の番号
A	引用文書、及び一部の照会する特許の請求 JP. 63-229139, A (独国化学工業株式会社) 26. 9月. 1998 (26. 09. 88) 特 許請求の範囲、第3頁左下欄第7行-第4頁左上欄第14行、実施例及び、 5403513, A & R, 9603239, B1	照会する 請求の範囲の番号	1-10
A	JP. 09-067125, A (昭和電工株式会社) 11. 3月. 1997 (11. 03. 97) 特許請 求の範囲、実施例 (7: P-なし)	照会する 請求の範囲の番号	1-10